

研究論文

# Pb Free Sn-2%Ag-x%Bi계 Solder의 특성에 관한 연구

## A study on the characteristics of Pb free Sn-2%Ag-x%Bi solder alloys

홍순국\* · 박일경\*\* · 강정윤\*\*\*

S. K Hong\*, I. K Park\*\* and C. Y Kang\*\*\*

**Key Word** Pb-free solder, Sn-37%Pb solder, Sn-3.5%Ag-20%Bi, Sn-2%Ag-Bi system solder, Alloying design, Melting range, Wettability, Meniscus, Microstructure, Hardness, Tensile Strength

### Abstract

The purpose of this study is to investigate the characteristics of Pb-Free Sn-2%Ag-Bi solder alloys. The solder alloys used in this study is Sn-2%Ag-(3, 5, 7, 9%) Bi It is examined that their properties such as melting range, wettability, microstructure, microhardness, and tensile property.

The addition of Bi(3, 5, 7, 9%) lowered the melting point of the solder and the melting range was 196~203℃.

The wettability of the solder was equal to that of Sn-37%Pb solder. The morphology of structure did not change largely by addition of Bi. But the structure of cellular dendrite of linear type displayed.

The tensile strength of the solder was superior to that of Sn-37%Pb solder. But the elongation was inferior to that of Sn-37%Pb solder. The hardness of Sn-2%Ag solder was two times and that of Sn-2%Ag-Bi solder was three times of that in Sn-37%Pb solder. But the effect of increment of Bi content did not change largely

※ 1998년 4월 27일 접수

\* 정회원, 부산대학교 대학원(현재 LG전자(주))

\*\* 학생회원, 부산대학교 대학원(현재 연합철강(주))

\*\*\* 정회원, 부산대학교 공과대학

## 1. 서 론

현재 산업계나 가정생활에서 필수품인 전자기기는 솔더링에 의해 조립되고 있고, 그 접합에는 Sn-37%Pb 솔더가 가장 많이 사용되고 있다. Pb가 포함되어 있는 가전제품이 가정에서 폐기 되었을 때, 일반 쓰레기로 처리되어 매립되고 있다. Pb가 환경에 어떠한 영향을 미치는가에 대해서는 아직 정확히 밝혀진 바는 없지만, 산성비가 내리는 경우 기관의 Pb가 용출되어 토양에 스며들기 때문에 환경을 오염시킨다고 알려져 있다<sup>1)</sup>. 이러한 이유 때문에 Sn-Pb 솔더를 사용한 전자제품은 환경규제 대상이 되고, 선진국에서는 폐품회수업자가 전자제품의 스크랩을 취급하려고 하지 않고 있으므로, 전자기판의 Pb사용 문제는 미국과 같은 선진국에서 큰 사회문제로 대두되고 있다.

또한 현재 사용중인 Sn-Pb 솔더는 Pb의 독성 문제 이외에도 전단강도, 내크립성, 내열성 등이 낮은 결점이 있으며, 특히 150℃까지의 열사이클 시험에도 취약하여 자동차용이나 가혹조건하에서 사용되어지는 솔더로서는 점차 재고되어지기 시작하고 있다<sup>2, 3)</sup>. 그러나 Sn-Pb의 접합기술은 이미 완성되어 장기간 동안 안정적으로 사용되어 왔기 때문에 한순간에 다른 방법으로 대체한다는 것은 쉬운 일이 아니므로, Sn-Pb 솔더의 사용에 대한 규제가 늦어지고 있다.

이러한 배경하에 미국, 유럽 등의 선진국에서는 Pb를 사용하지 않는 솔더합금의 개발에 대한 관심이 고조되고, 연구도 활발히 행하여지고 있다. 이제까지 사용되어 오던 Sn-37%Pb와 대체할 목적으로 연구, 개발하고 있는 Pb free 솔더합금은 기존의 합금과 완전히 다른 합금계가 아니라 Sn을 주성분으로 하고, 여기에 Pb대신 다른 원소들을 첨가한 합금이 주축을 이루고 있다. 이미 몇 가지 합금들은 특허로 등록이 되어 있고, 실용화를 위해 여러 특성에 대해 검토 중이다<sup>4)</sup>.

이러한 배경하에, 본 연구에서는 우선 이미 개발된 Sn-3.5%Ag-20%Bi합금의 용점, 젖음성, 미세조직을 검토하여 문제점을 제시하고, 이 문제점을 개선하기 위한 일환으로 이 조성에 새로운 원소를 첨가한 합금을 제조하여 그 특성을 조사하였다.

한편으로는 Bi 및 Ag의 함유량을 감소시킨 Sn-

Bi-Ag계 합금을 제조하여 용점, 상분석, 경도, 인장강도 등을 검토하고, Sn-37%Pb 솔더합금의 특성과 비교 분석하여, 사용 가능성을 타진하여 보았다.

## 2. 실험방법

합금의 용해는 알곤을 주입하면서 전기로로 용해한 후, 등금형에 주조하여, 직경 15mm, 길이 110mm의 봉상으로 제조하였다.

용점 측정은 시차주사열량계(DSC)를 사용하였다. 용점은 20mg의 시료를 대기 중에서 300℃까지 승온시킨 후, 10℃/min의 냉각속도로 상온까지 냉각하여, 냉각 시의 열분석 곡선으로부터 구하였다. 각 합금에 대해서 3회 측정하여 평균값을 취하였다.

젖음성은 구형의 meniscus장치를 사용하여 측정하였고, 젖음시간 및 최대젖음력으로 평가하였다. 측정조건은 시편무게 200mg, 침적시간 5초, 침적 깊이 0.3mm, 온도 255℃, flux는 RH-15SH-RMA로 하였다. 젖음시간 및 최대젖음력의 값은 각 합금당 5개의 시편을 주조하고, 각 시편당 3회씩 측정하였고, 총 15회 측정된 값들의 평균값으로 평가하였다.

각 합금의 미세조직을 관찰하기 위하여 봉상형태로 제조된 솔더를 길이 방향에 수직인 방향으로 절단한 후 연마하여, 에칠알콜(96ml)+HNO<sub>3</sub>(4ml)+HCl(1ml)의 용액에 부식시킨 후, 광학현미경(O.M)과 주사식 전자현미경(SEM)으로 관찰하고, EDX, XRD를 이용하여 정출상을 분석하였다.

경도시험은 마이크로비커스 경도계를 사용하였고, 하중 50g, 하중부과 시간 15sec의 조건으로 측정하였다.

인장 시험편은 Fig. 1과 같은 형태로 주조하여 제조하고, 100℃에서 72hr 동안 열처리하여 인장 시험편으로 사용하였다.

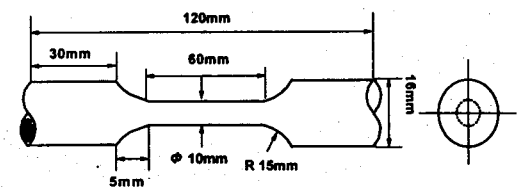


Fig. 1 Shape and dimension of tensile specimen

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 Pb free Sn솔더합금의 합금설계 방향

기존의 Sn-37%Pb 솔더(Solder)를 대체할 Pb free 합금이 갖추어야 할 조건들은 매우 많지만, 그 중에서도 가장 중요한 것은 인체에 대한 유해성과, 용점 및 용고온도범위일 것으로 판단된다.

Sn-37%Pb 합금의 용점이 183℃이고, 현재 모든 솔더링(Soldering)공정은 이 온도에 맞추어져 있다. 따라서 새로 개발될 합금의 용점이 이 온도보다 현저히 높거나 낮으면, 기존의 솔더링 공정을 변경해야 하므로, 엄청난 자본이 소요되어 경제성 면에서 문제가 많다. 따라서 새로 개발될 합금의 용점은 180~200℃ 사이에 있는 것이 가장 바람직하며, 용고온도범위는 좁을수록 유리할 것으로 예상된다.

Pb free 솔더합금의 주원소로는 공급상의 문제, 환경상의 문제, 용점, 기계적 특성등을 고려하면 Sn이 가장 바람직하다. 우선 Sn을 주성분으로 한 경우, 어떤 원소를 첨가하면, 용점을 낮출 수 있는지를 조사하여 보았다. Table 1<sup>9)</sup>은 Sn 2원계 합금에서 공정을 이루어 용점을 낮출 수 있는 원소를 대상으로 용점, 고용도 및 가격 등을 조사하여 정리한 것이다.

이 자료로부터 목표로 설정한 용점을 200℃ 이하로 낮출 수 있고, 독성이 없고, 가격면에서 가능성이 있는 합금 원소로는 Bi, Zn, Mg 등을 들 수 있다. 또한, Ag, Cu는 단독으로 첨가하면 용점의 저하 효과는 없지만, 공정조성을 이룰 때 Sn 자체의 용점과 거의 같은 온도이기 때문에 제 3원소와 함께 첨가하면 용점을 낮출 수 있을 것으로 생각된다. In은 용점을 저하시키는 효과는 크지만, 가격이 높은 것이 단점이다. 따라서 이미 연구되고 개발되어 있는 솔더 합금의 조성들은 용점 측면만을 고려하여 선택되어진 것으로 판단된다. 특히 Bi 및 In은 다량 첨가시 용점을 상당히 저하시킬 수 있기 때문에, 2원계 합금은 Sn-37%Pb 대체용 합금으로 사용되지 않을 것으로 생각되고, 제 3, 4의 원소를 각각 첨가하는 것이 바람직하다<sup>6, 7)</sup>.

이러한 원소들을 어떻게 조합시키고, 각각의 양을 어느 정도로 첨가할 것인가는 미지수이기 때문에, 이미 연구된 조성과 유사한 합금에 대해서 조사하여 문제점을 파악하고 개선하는 것이 가장 바람직하다고 판단된다. 이러한 이유로 본 연구에서는 이미 개발된 합금중에서 대체 합금으로 가능성이 가장 크고, 많은 연구가 이루어진 Sn-3.5%Ag-20%Bi합금을 선정하고, 이 합금의 특성과 문제점을 파악하여, 합금설계 방안을 모색하고자 하였다.

Table 1 Effect of additional element on characteristic of Sn-base solder alloys

Element	Eutectic composition (mass%)	M. P. (℃)	Cost(to Pb)	Solubility (mass%)	Remark
Ga	8.0Sn - 92.0Ga	20	916	4.5Ga, 0.03Sn	고가 생산량 적음
In	48.0Sn - 52.0In	117	281	8In, 0Sn	고가
Bi	43.0Sn - 57.0Bi	138	10.5	4.5Bi, 0Sn	
Tl	56.5Sn - 43.5Tl	170			독성
Cd	67.0Sn - 33.0Cd	176			독성
Pb	63.0Sn - 37.0Pb	183	1		독성
Zn	91.0Sn - 9.0Zn	199	2(1.5)	0Zn, 0Sn	
Mg	98.0Sn - 2.0Mg	200		0Zn, 0Sn	
Ce	97.5Sn - 2.5Ce	220			
Na	99.0Sn - 1.0Na	220			수용성
Ag	96.5Sn - 3.5Ag	221	346	0Ag, 10Sn	
Cu	99.3Sn - 0.7Cu	227	4(3)	0Cu, 1Sn	
Li	99.8Sn - 0.2Li	228	고가		수용성
Al	99.5Sn - 0.5Al	228			
Ba	99.8Sn - 0.2Ba	229			
Ca	99.9Sn - 0.1Ca	231		0Ca, 0Sn	

### 3.2 Sn-3.5%Ag-20%Bi계 Pb free 솔더 합금의 특성

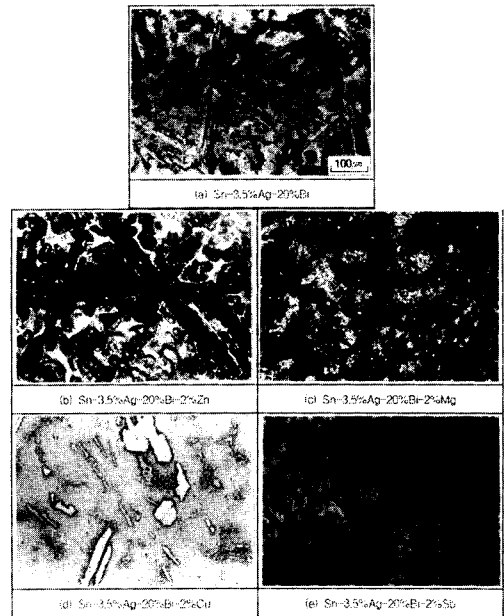
전술한 바와같이 용점강하 효과가 큰 원소들을 어떻게 조합시키고, 각 원소의 양을 어느 정도로 첨가할 것인가에 대한 방침을 정할 수 없기때문에 이미 연구된 Sn-3.5%Ag-20%Bi합금과 이 합금을 기본조성으로 하고, 용점을 보다 낮출 수 있는 Zn, Cu, Mg, Sb를 첨가한 4원계 합금을 제조하여, 용점 및 미세조직에 미치는 영향에 대하여 검토하여 보았다. 이 결과로부터 Sn-Ag-Bi계 합금의 문제점 등을 파악하여, 새로운 합금설계 방안을 모색하고자 하였다.

Table 2는 Sn-3.5%Ag-20%Bi합금 및 Sn-3.5%Ag-20%Bi-2%X계 합금에 대하여 DSC를 이용하여 용점을 조사한 결과이다. Sn-3.5%Ag-20%Bi합금은 용점이 약 200℃이고, 고액공존구간은 약 30℃이다. Mg 및 Sb를 첨가한 4원계 합금은 3원계 합금보다 고액공존구간은 좁아지나 용점이 높은 것이 특징이다. Zn 및 Cu를 첨가한 합금은 용점이 3원계 합금과 거의 같으나, 고액공존구간의 온도 범위가 넓은 것이 문제점이다. 일반적으로 솔더 합금은 고액공존구간이 좁은 것이 좋다<sup>8)</sup>. 이상의 결과로부터 용점측면에서는 Sn-3.5%Ag-20%Bi 3원계 합금이 가장 적당한 합금이고, 언급될 제4 원소들의 첨가 효과는 만족한 결과를 얻지 못했다.

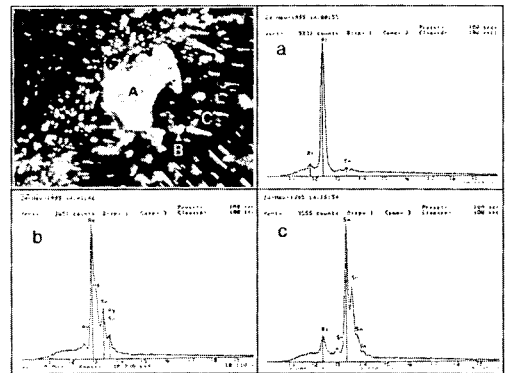
**Table 2.** Melting point of Sn-3.5%Ag-20%Bi-2%*x* solder alloys

Specimen (Wt%)	Liquidus Temp. (°C)	Solidus Temp. (°C)	Mushy Zone (°C)
Sn - 20Bi - 3.5Ag	202	172	30
- 2Zn	198	139	59
- 2Mg	220	207	13
- 2Cu	198	142	56
- 2Sb	214.8	192.3	22.5

또한 Sn-3.5%Ag-20%Bi합금과 이 합금에 제 4 원소를 첨가한 합금의 미세조직을 검토하여 보았다. Fig. 2는 이들 합금의 광학현미경 조직을 나타낸 것이다. 첨가원소에 따라 조직의 변화는 다양하나, 대체로 정출상이 조대한 것이 특징이다. Fig. 3은 Sn-20%Bi-3.5%Ag합금의 SEM조직과 EDX분석 결과를 나타낸 것이다. 조대한 피상의



**Fig. 2** Optical microstructures of Sn-3.5%Ag-20%Bi-2%*X* solder alloys



**Fig. 3** SEM structure of Sn-3.5%Ag-20%Bi solder alloy and results of EDX analysis for each phases

정출상은 Bi의 피크를 나타내며, 구상 및 침상 형태인 작은 정출상들은 Ag 및 Sn의 피크를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Sn-20%Bi-3.5%Ag 3원계합금을 XRD로 분석한 결과이다. 이것으로부터 피상의 정출상은 Bi이고, 구상 및 침상 형태인 작은 정출상은 Ag<sub>3</sub>Sn임을 알 수 있다. Table 3은 Sn-20%Bi-3.5%

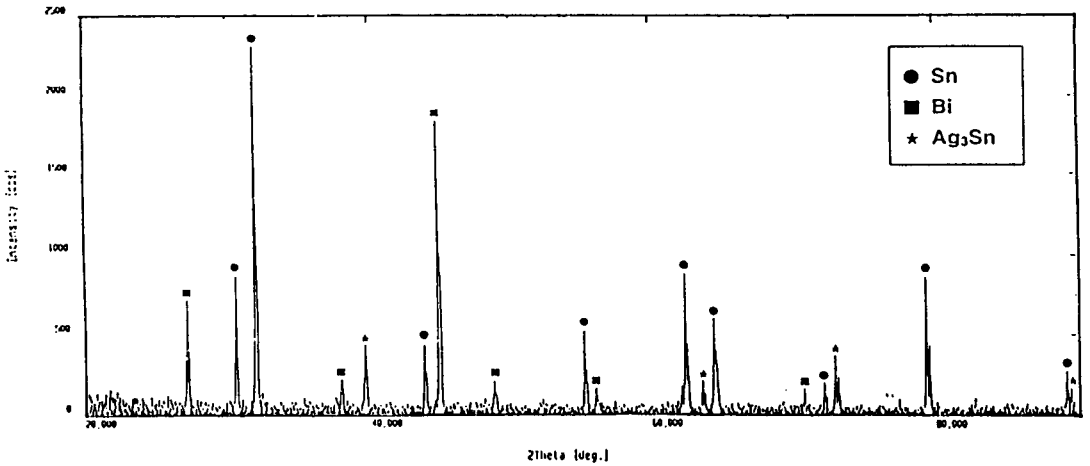


Fig. 4 Result of XRD analysis in Sn-20%Bi-3.5%Ag solder alloy

Table 3 Kind of phases gained by XRD analysis in Sn-3.5%Ag-20%Bi-2%*x* solder alloys

Alloy	Phases
Sn-20Bi-3.5Ag	Sn, Bi, Ag <sub>3</sub> Sn
Sn-20Bi-3.5Ag-2Zn	Sn, Bi, Ag <sub>3</sub> Sn, AgZn
Sn-20Bi-3.5Ag-2Cu	Sn, Bi, Ag <sub>3</sub> Sn, Cu <sub>10</sub> Sn <sub>3</sub>
Sn-20Bi-3.5Ag-2Mg	Sn, Bi, Ag <sub>3</sub> Bi, Mg <sub>3</sub> Sn
Sn-20Bi-3.5Ag-2Sb	Sn, Bi, Ag <sub>3</sub> Sn, SbSn

Ag 3원계에 Zn, Mg, Cu, Sb를 각각 2% 첨가한 4원계합금을 XRD로 분석하여 동정된 상의 종류를 나타낸 것이다. 이것으로부터 공통적으로 나타나는 상은 Bi 및 Ag<sub>3</sub>Sn이고, 첨가원소에 따라 Sn 혹은 Ag와 결합하여 AgZn, Cu<sub>10</sub>Sn<sub>3</sub>, Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn, SnSb가 정출되는 것을 알 수 있다. 결국 제 4원소를 첨가함에 따라 다양한 새로운 금속간화합물이 생성됨을 알 수 있다. 이것은 합금원소의 첨가량이 많기 때문인 것으로 생각된다<sup>9)</sup>.

이와 같은 금속간 화합물의 체적율이 많고 클 경우, 기계적 성질을 저해할 뿐만 아니라, 특히 시효 특성 및 열피로 특성을 저하시키는 원인으로 작용할 것으로 예상된다. 따라서 가능한 조대한 정출상이 나타나지 않는 범위에서 첨가하는 것이 바람직하며, 이를 위해서는 합금원소의 첨가량을 가능한 적게 첨가시킬 필요가 있는 것으로 판단된다.

### 3.3 Sn-2%Ag-x%Bi계 Pb free 솔더의 합금설계 방안과 솔더링성

#### 3.3.1 Sn-2%Ag-x%Bi계 Pb free 솔더의 합금 설계

이미 개발된 Sn-3.5%Ag-20%Bi 합금은 Bi, Ag가 과다하게 첨가되어 있으므로, Bi 정출상이 아주 조대하고, Ag<sub>3</sub>Sn상이 다량으로 정출하여 접합부의 기계적성질이 저하할 가능성이 많다는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 Ag 및 Bi량을 감소시킨 Sn-Ag-Bi합금의 조성을 설계하고, 이 합금의 특성을 조사하여, Sn-37%Pb의 솔더와 대체 가능한 합금을 개발하고자 하였다.

3.1에서 전술한 바와같이 Ag는 소량 첨가시 용점을 낮추고, 강도 및 열피로 특성을 향상시키고, 전기전도도를 향상시킬 수 있다. 한편, Ag는 Sn과 결합하여 Ag<sub>3</sub>Sn의 금속간화합물을 생성하는데, 2.0% 이하인 경우는 광학현미경상으로는 구별이 어려운 단상조직으로 나타나는 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>. Ag함량이 많아질수록 금속간 화합물이 조대해져 합금이 취약해지는 경향이 있고, 고가이기 때문에 약 2.0%로 정하였다. Bi은 용점을 낮추고, 강도를 향상시키고, 젖음성을 개선하는 효과가 있기 때문에 첨가하였고, 20% 정도 첨가하면 조대한 상이 정출될 가능성이 많기 때문에 가능한 10% 이하로 첨가하고자 하였다.

최종적인 합금계는 Sn-2.0%Ag-x%Bi로 결정

하고, Bi의 첨가량은 1~9%로 변화시켜, 솔더의 특성 및 기계적 성질을 평가하여 결정하고자 하였다.

3.3.2 Sn-2%Ag-x%Bi계 Pb free 솔더의 용점

Fig. 5는 Sn-2%Ag에 Bi을 10% 이하 범위로 첨가한 합금에 대하여 DSC를 이용하여 측정된 용점 및 응고온도 범위를 나타낸 것이다. Sn-2%Ag 2원계합금은 액상선온도는 205℃이고, 고상선온도는 197℃이며, 응고온도범위는 약 8℃ 정도이다. Bi의 첨가량이 증가함에 따라서 액상선 및 고상선 온도는 감소하지만, 고상선의 감소폭이 더 큰 것이 특징이다. 따라서 응고온도범위가 20~25℃로 큰 것으로 나타났다. 특히 9%Bi를 첨가한 경우에는 용점이 196℃로 목표치인 200℃를 만족하고 있음을 알 수 있다. 이것으로부터 Bi을 3~9% 첨가하면 용점을 2~10℃정도 낮출 수 있다는 것을 알 수 있다. 기존의 Sn-37%Pb 공정 솔더의 용점인 183℃와 비교하면, Sn- 2%Ag은 약 22℃가 높고, Sn-2%Ag-x%Bi 3원계 합금은 용점이 약 13~20℃ 정도 높다.

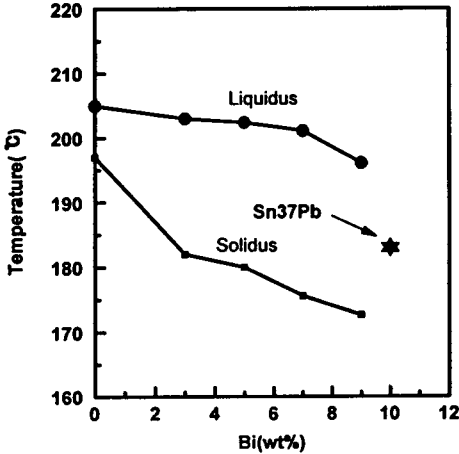


Fig. 5 Effect of the content of Bi on the melting point in Sn-2%Ag-x%Bi solder alloys

이상의 결과로부터 Bi을 3~7%로 첨가한 Sn-2%Ag-Bi 합금계는 목표치인 200℃보다 2~3℃가 높고, 9% 첨가한 합금은 197℃로 만족 목표치 이하인 것으로 확인되었다. 따라서 이들 Sn-2%Ag-Bi 합금계는 기존의 솔더링 공정 및 장치를 사용하

는 데에 큰 무리가 없을 것으로 생각된다.

3.3.3 Sn-2%Ag-x%Bi계 Pb free 솔더의 젖음성

Fig. 6은 meniscus장치를 이용하여 측정하였을 때 나타나는 대표적인 젖음성 곡선을 나타낸다. 침적 초기에는 용융 솔더와 부품간에 척력이 작용하다가 시간이 지남에 따라 인력이 작용하는데, 이와 같이 용융 솔더와 부품사이에 작용하는 힘이 척력에서 인력으로 바뀔 때, 즉 젖음력이 0이 되는 젖음시간과, 용융 솔더와 부품간의 인력이 최대가 되는 최대젖음력을 측정하여 젖음성을 평가하고 있고, 젖음성은 최대젖음력이 클수록 젖음시간이 짧을수록 양호하다고 알려져 있다.<sup>11,12)</sup>

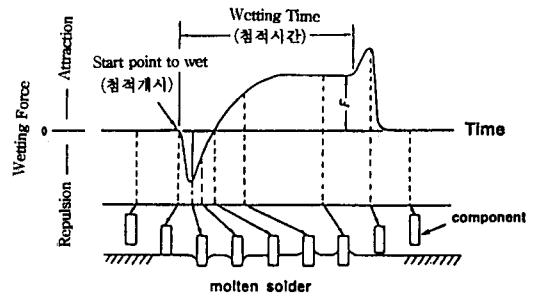


Fig. 6 Typical wetting curve gained from meniscus method

Fig. 7은 Bi을 3, 5, 7, 9% 첨가한 Sn-2%Ag-x%Bi계 합금에 대하여 meniscus 장치를 사용하여 젖음시간과 최대젖음력을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 Bi의 함유량이 증가하여도 젖음시간은 0.2초의 거의 일정한 값을 가지고, 최대 젖음력은 약 4mN의 일정한 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 Sn-2%Ag 합금에 Bi를 3~9% 첨가하여도 젖음성에 거의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. Sn-37%Pb 솔더와 비교하면, 최대젖음력은 다소 감소한 반면, 젖음시간은 단축되었음을 알 수 있다. 이것은 Bi를 3~9%를 첨가한 Sn-2%Ag-x%Bi계 합금의 솔더링성은 기존의 Sn-37%Pb합금과 거의 동등한 수준임을 의미한다.

이상의 결과로부터 Bi를 3~9%로 첨가한 Sn-2%Ag-x%Bi계 합금은 용점 및 솔더링성면에서 Sn-37%Pb 솔더와 대체 가능할 것으로 생각된다.

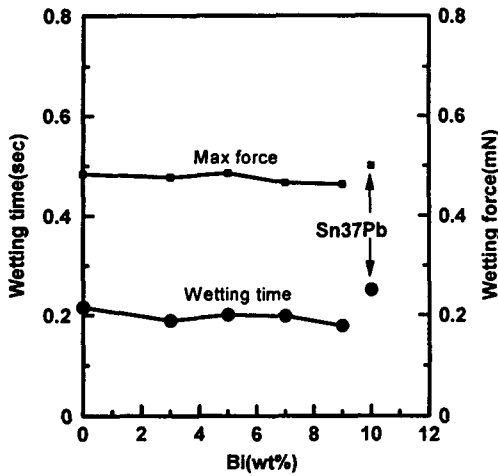


Fig. 7 Effect of the content of Bi on the wettability in Sn-2%Ag-x%Bi solder alloys

### 3.4 Sn-2%Ag-x%Bi계 합금의 미세조직 및 기계적성질

#### 3.4.1 Sn-2%Ag-x%Bi계 합금의 미세조직

Fig. 8은 Sn-2%Ag 및 Sn-2%Ag-x%Bi 합금계의 광학현미경 조직사진을 나타낸 것이다. Bi의 첨가량에 따라서, 미세조직의 변화는 크게 차이가 없으며, 셀 수지상정 (cellular dendrite) 조직이 직선적으로 발달하고 있는 것이 특징이다. 수지상정 경계에는 미세한 상들이 존재한다. 이들의 상을 규명하기 위하여, SEM과 EDX를 사용하여 분석하여 보았다. Fig. 9는 Sn-2%Ag-3%Bi의 SEM사진과 EDX의 분석결과를 나타낸 것이다. 상들의 양상은 다양하지만, EDX 분석결과 크게 두 가지의 상으로 구분되었다. 즉 SEM사진에서 A로 표시되어 있는 피상은 Ag와 Sn의 피크를 나타내고, B로 표시되어 있는 피상은 Bi의 피크를 나타내고 있다. 이것으로부터 형상은 비슷하지만 성분이 다른 상임을 알 수 있고, 이러한 피상의 정출물들을 30개 정도 분석한 결과, B와 같이 Bi의 피크가 나타나는 것은 1개이고, 나머지는 A와 같이 Ag 및 Sn의 피크가 나타났다. 이것으로부터 제2상은 주로 Sn-Ag화합물임을 알 수 있다.

Fig. 10은 이 합금의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 이 결과로부터, 기지는  $\beta$ -Sn 단상으로 이루어져 있고, EDX분석시 Ag와 Sn으로 이루어진 상

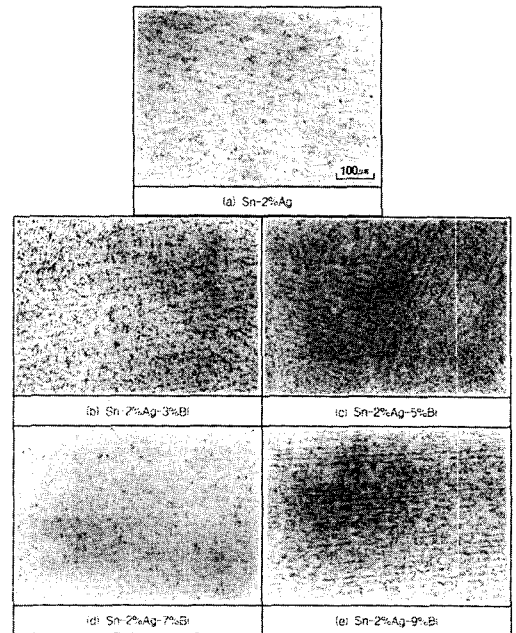


Fig. 8 Optical microstructures of Sn-2%Ag-x%Bi solder alloys

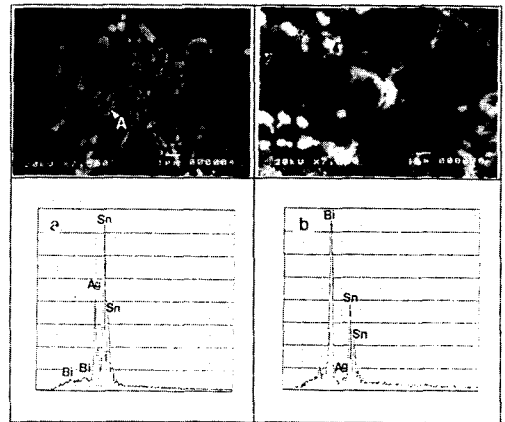


Fig. 9 SEM structure of Sn-2%Ag-3%Bi solder alloy and results of EDX analysis for each phases

은  $Ag_3Sn$  ( $\epsilon$ 상), Bi의 피크가 나타난 상은 Bi임을 알 수 있다. 특히 7% 이상 Bi가 첨가된 합금에서는 Bi 피크가 선명하게 나타나는 것으로부터 Bi상이 많이 존재할 것으로 생각된다. 수지상정 경계에  $1\mu m$  이하의 미세한 공정조직인  $Ag_3Sn$ 이 비교적

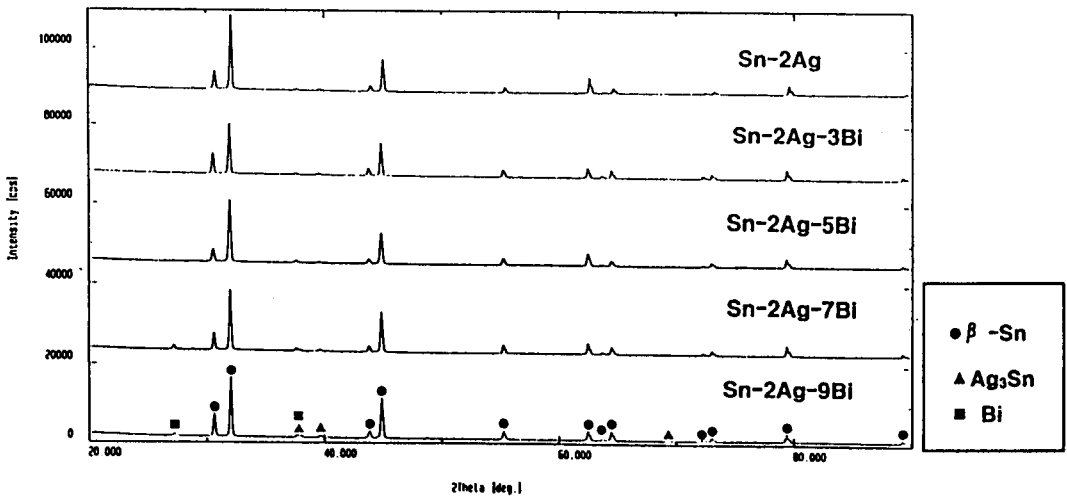


Fig. 10 Results of XRD analysis in Sn-2%Ag-x%Bi solder alloys

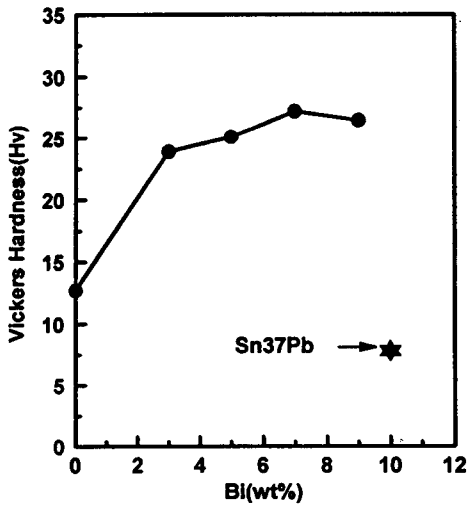


Fig. 11 Effect of the content of Bi on the hardness in Sn-2%Ag-x%Bi solder alloys

균일하게 분포하는 것으로 보아 열피로 및 시효 특성이 우수할 것으로 사료된다.

3. 4. 2 Sn-2%Ag-x%Bi계 합금의 기계적 성질

Fig. 11은 Sn-2%Ag-x%Bi계 합금의 Bi 첨가량에 따른 비커스 경도 변화를 나타낸 것이다. Sn-2%Ag합금의 경도는 기존의 Sn-37%Pb보다 약 2배 정도 높다. 이것은 Ag<sub>3</sub>Sn의 금속간화합물이 균일하게 분포하기 때문에 경도값이 큰 것으로 생

각된다. Bi를 첨가하면 경도가 급격히 증가하고, Bi 함유량의 증가에 따른 경도 변화는 미약함을 알 수 있고, Sn-37%Pb 합금보다 3배 정도의 높은 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 경도의 상승 효과는 Bi 첨가에 따른 고용강화 효과와 더불어, 미세한 Bi상의 존재로 인하여 경도가 증가하는 것으로 생각된다.<sup>13)</sup>

Fig. 12는 Sn-2%Ag합금에 Bi의 첨가량에 따른 인장강도 및 연신율의 변화를 나타낸 것이다. Sn-

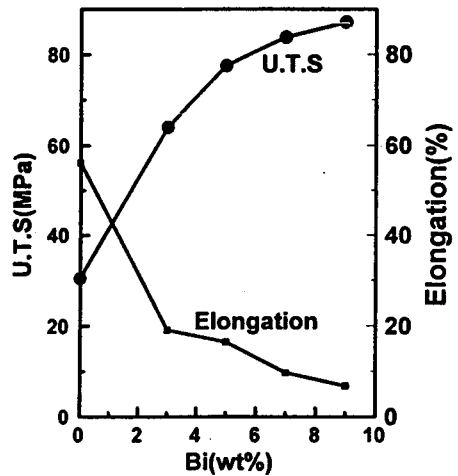


Fig. 12 Effect of the content of Bi on the tensile properties in Sn-2%Ag-x%Bi solder alloys



2%Ag합금의 인장강도는 기존의 Sn-37%Pb보다 약  $2\text{kg}/\text{mm}^2$  정도 높고, Bi의 첨가량이 증가함에 따라 인장강도는 상승하고 있지만, 연신율은 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다.

이것으로부터 Bi량이 증가함에 따라 경도 및 인장강도는 높지만, 연신율이 급격히 저하하므로 가능한 Bi량을 감소시킬 필요가 있는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

이미 개발된 Sn-3.5%Ag-20%Bi합금의 용점, 젖음성, 미세조직을 검토하여 문제점을 파악한 결과로부터, 새로운 Sn-Bi-Ag계 합금의 조성을 설계 제조하고, 이 합금의 용점, 젖음성, 상분석, 경도, 인장강도 등을 평가하여, Sn-37%Pb 솔더와 대체 가능성을 검토하여 보았다. 얻어진 결과는 다음과 같았다.

1) 이미 개발된 Sn-3.5%Ag-20%Bi 솔더의 문제점으로는 아주 조대한 금속간화합물이 정출하여 기계적 성질, 시효특성 및 열피로 특성을 저하시킬 것으로 예상되었다. 따라서 첨가원소의 양을 가능한 적게 첨가시킬 필요가 있는 것으로 판단되었다.

2) 3~7%의 Bi을 첨가한 Sn-2%Ag-x%Bi 합금계는 목표치인  $200^\circ\text{C}$ 보다  $2\sim 3^\circ\text{C}$ 가 높고, 9%을 첨가한 합금은  $197^\circ\text{C}$ 로 만족 목표치 이하인 것으로 확인되었다. 이 합금계는 기존의 솔더링 공정 및 장치를 사용하는 데에 큰 무리가 없을 것으로 생각되었지만, 용고온도범위가 넓은 것이 문제점으로 지적되었다.

3) Bi를 3~9%로 첨가한 Sn-2%Ag-x%Bi계 합금의 젖음성은 Bi량에 따라 차이가 거의 없었으며, Sn-37%Pb 솔더와 비교하여, 최대젖음력은 다소 감소하였지만, 젖음시간은 단축되었다. 따라서 솔더링성면에서 Sn-37%Pb 솔더와 대체 가능할 것으로 생각되었다.

4) Sn-2%Ag-x%Bi 합금계의 광학현미경 조직은 셀 수지상정이 직선적으로 발달하고 있는 것이 특징이고, Bi의 첨가량에 따라서, 미세조직의 변화는 크게 차이가 없었다. 수지상정 경계에는  $1\mu\text{m}$  이하의 공정조직인 Ag<sub>3</sub>Sn이 균일하게 분포하고, 일부 Bi상이 존재하였다.

5) Sn-2%Ag-x%Bi 합금계의 경도는 Sn-37%

Pb 솔더와 비교하여 3배 정도 높고, Bi합유량의 증가에 따른 경도변화는 미약하였다. 인장강도는 상승하고, 연신율도 급격히 감소하였다.

#### 참 고 문 헌

1. TAKASE : Dissolution Mechanism of lead from Tin-lead solder. 회로실장학회지, 11-17, (1996), p. 525-528
2. J. R. Morris and T. Wojcik : Soldering & Surface Mount Technology, No. 5, (1990), p. 10
3. Makoto Miyazaki et al : 2nd Symposium Microjoining and Assembly Technology in Electronics Feb. 1-2, (1996), Yokohama, p. 85-86.
4. 川口寅之輔, 澤村經夫 : ALMIT Technical Journal, 22-23, (1994), p. 26-35:46-47, 29, (1996), 31(1997)
5. 川口寅之輔 : ALMIT Technical Journal, 27, (1996), p. 14-17
6. 田邊一彦 : Pb-free solder 특성평가. 회로실장학회 Pb Free 연구회, Vol. 1, (1998), 1, p. 31-32
7. 原田正英 : Pb-free Sn-Ag Solder의 각종 특성. 용접학회 제 19회 Micro 접합연구회 Soldering 분과회. (1995), 7, p. 17-26
8. S. M. Adams : Soldering & Surface Mount Technology, No. 14, (1993), p. 49
9. TAKASE : Properties of Sn-Ag Binary Alloy as Lead Free Solder and Interface Microstructure with Cu. 회로실장학회지 11(7), 506-509.
10. J. Glazer : Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly. International Materials Reviews. Vol. 40. No. 2, (1995), p. 79-81
11. 竹本 正 : 銲接學會 マイクロ接合 研究委員會 자료. (1997), 5
12. Vianco : An overview of the Meniscusmeter/wetting balance technique for wettability measurement, The metal science of joining, TMS Meeting, (1992), p. 265
13. Vianco : Development of a Sn-Ag-Bi solder for electronic applications. TMS Fall Meeting, Rosemont, IL, (1996)